

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-167248

⑫ Int. Cl. 6

C 08 L 61/06
C 08 K 3/34
7/14

識別記号

LMR

庁内整理番号

8215-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)7月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑤ 発明の名称 フェノール樹脂成形材料

⑥ 特願 平1-304873

⑦ 出願 平1(1989)11月27日

⑧ 発明者 大井 慶二 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ペークライト
株式会社内⑨ 発明者 加藤 健 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ペークライト
株式会社内⑩ 出願人 住友ペークライト株式
会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

明細書

1. 発明の名称

フェノール樹脂成形材料

ル樹脂とからなり、その比率が 0:10~7:3
である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料。(3) ワラストナイトのアスペクト比が平均10~
30である請求項1記載のフェノール樹脂成形材料。(4) カオリンクレーが、A & O. 成分を37~
40%含み、平均粒径が1.0~5.0 μmである請求
項1記載のフェノール樹脂成形材料。(5) セビオライトの平均繊維長 及び平均繊維
径がそれぞれ1~30μm及び0.1~0.3 μmであ
る請求項1記載のフェノール樹脂成形材料。

2. 特許請求の範囲

(1) レゾール型フェノール樹脂 100重量部に対し、ガラス繊維 100~250重量部、及びワラストナイト、カオリンクレー、セビオライトのうちの1種又は2種以上50~200重量部を配合してなることを特徴とするフェノール樹脂成形材料。

(2) レゾール型フェノール樹脂が、フェノール核結合官能基がメチレン基、メチロール基、及びジメチレンエーテル基より構成され、各官能基の比率がそれぞれ20~50モル%、10~20モル%及び40~60モル%であるレゾール型フェノール樹脂と、フェノール核結合官能基がメチレン基、メチロール基及びジメチレンエーテル基より構成され、各官能基の比率がそれぞれ30~50モル%、30~70モル%及び0~20モル%であるレゾール型フェノ

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高耐熱性及び高耐熱衝撃性を有するフェノール樹脂に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車、電気、機械等の構造部品或いは振動部品、線動部品、圧縮部品等の機械部品には従来金属が多く使用されてきたが、軽量化や生産性の向上等の要求に伴ない、加工性、外観の優れた樹脂

への代替が検討されている。これらの部品には耐熱性、強度、寸法安定性、耐薬品性等が要求される為、熱硬化性樹脂が適している。成形性に優れ、且つ耐熱性にも優れた熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂等が挙げられるが、従来のフェノール樹脂では熱変形温度 (ASTM D 642) 200 ~ 250°C が限界であり、より耐熱性、耐熱衝撃性の要求される自動車のエンジン、ブレーキ、トランスミッシャン等の樹脂化は遅れている。

また、より耐熱性の優れた熱硬化性樹脂としてはポリイミド樹脂等があるが、ポリイミド樹脂はもろさをもっているため耐熱衝撃性は必ずしも良好ではない。また成形加工が難しいうえに高価であるため、樹脂化のメリットが少なく実用的でない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者は、従来の熱硬化性樹脂では得られなかった高耐熱性、高耐熱衝撃性を有する樹脂を得んとして研究した結果、樹脂にレゾール型フェノール樹脂を用い充填材にガラス繊維を用いること

により耐熱性が向上すること、また、充填材としてワラストナイト、カオリンクレー、セビオライト等を併用することにより、耐熱衝撃性が向上するとの知見を得、更にこの知見に基づき、研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。

その目的とするところは、高耐熱性、高耐熱衝撃性を有する樹脂を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、レゾール型フェノール樹脂 100重量部に対し、ガラス繊維 100 ~ 250重量部、及びワラストナイト、カオリンクレー、セビオライトのうち 1種又は 2種以上 50 ~ 200重量部からなることを特徴とするフェノール樹脂成形材料をその要旨とするものである。

つぎに、本発明を詳しく述べる。

本発明に使用される フェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂である。ヘキサメチレンテトラミン等を硬化剤とするノボラック型フェノール樹脂では未反応の硬化剤が残存してしまうため、加熱時にガスが発生し、フクレ、クラック等が発

生し易く、高耐熱性は得られない。これに対し、レゾール型フェノール樹脂は硬化剤を使用しないため、成形時に充分に硬化を進め架橋密度を高めることで、ガスが発生し難く高耐熱性が得られる。

また、レゾール型フェノール樹脂の組成は、フェノール核結合官能基がメチレン基、メチロール基及びジメチレンエーテル基より構成され、各官能基の比率がそれぞれ、20 ~ 50モル%、10 ~ 20モル%及び40 ~ 60モル%であるレゾール型フェノール樹脂（以下、ジメチレンエーテル型レゾールという）と、フェノール核結合官能基がメチレン基、メチロール基及びジメチレンエーテル基より構成され、各官能基の比率がそれぞれ30 ~ 50モル%、30 ~ 70モル%及び0 ~ 20モル%であるレゾール型フェノール樹脂（以下、メチロール型レゾールという）との比率が、0 : 10 ~ 7 : 3 のものである。ジメチレンエーテル型レゾールは、活性化エネルギーが約30kcal/molと大きく比較的低温では反応が進行し難く、また高温域では逆に反応が進行し易いため、射出成形性に優れるのに対し、メチ

ロール型レゾールはメチロール基の活性化エネルギーが10kcal/molと小さく比較的低温で反応が進行するため、射出成形時のシリンダー内の熱安定性が悪い。また、ジメチレンエーテル型レゾールの硬化機構はラジカル反応経由で進行するが、未反応 或いは再結合により、ジメチレンエーテル基が相当量残存しており、フェノール核間の距離が比較的長いため、メチロール型レゾールよりも架橋密度があがり難く耐熱性が劣る。従って、高耐熱性を保持するためには、メチロール型レゾールを主に使用することが望ましいが、ジメチレンエーテル型レゾールを併用することにより、成形性を改善することが可能である。しかし耐熱性の観点から、ジメチレンエーテル型レゾールとメチロール型レゾールとの比率は、7 : 3 までが限度であり、それ以上にジメチレンエーテル型レゾールの比率を多くすると、目的とする耐熱性が得られなくなる。

本発明には、充填材として、ガラス繊維、ワラストナイト、カオリンクレー、セビオライトが使

特開平3-167248(3)

用される。

耐熱性、耐熱衝撃性を向上させるには、充填材として有機物を使用せずに、上記のような無機の纖維又は粉末を併用させることで、低収縮率化、低熱膨張率化を図るとともに、熱伝導性を向上させる必要がある。

本発明で使用されるガラス纖維は、纖維径が3~15μm、纖維長が0.3~6mmのものが好ましい。

ガラス纖維を充填材として使用したフェノール樹脂は熱時の歪みに対する強度が強く、熱膨張係数が小さいため、耐熱性、耐熱衝撃性に優れています。本発明において使用されるガラス纖維の量は、フェノール樹脂100重量部に対して100~250重量部の範囲である。100重量部以下では、耐熱性、耐熱衝撃性、強度、寸法安定性等の特性面で劣り、また250重量部以上では成形性の点で問題となる。

本発明で使用される他の充填材はワラストナイト、カオリンクレー、セビオライトである。これらはいずれも粒状であるが、これらを充填材としたフェノール樹脂は熱伝導率が高くなることか

ら、成形品内の温度分布を小さくすることができ、熱衝撃時の歪みを小さくする効果があるため、耐熱衝撃性に極めて有効である。ここでワラストナイトには、アスペクト比が平均10~30のものが望ましい。アスペクト比が10より小さいものでは、纖維(針状結晶)同志がつながり難くなるため配合比率を大きくしないと熱伝導性向上が十分でない。配合比率を大きくすると、強度の低下、熱膨張率の増大が大きくなってしまい不適である。

カオリンクレーには、Al₂O₃成分を37~40%含み、平均粒径が1.0~5.0μmであることが望ましい。クレーではAl₂O₃成分が熱伝導性の向上に寄与しているが、バイロフェライト系のクレーではSiO₂が80%近くあり、Al₂O₃が14~17%程度である為熱伝導性はあまり高くならないのに対し、カオリンクレーではSiO₂が、40%弱でありAl₂O₃が37~40%含まれているため高い熱伝導性が得られる。粒径は平均粒径で1.0~5.0μmと比較的粗いものが粒子同志がつながり易くなるため熱伝導性付与に適している。

セビオライトには、平均纖維長及び平均纖維径がそれぞれ1~30μm、及び0.1~0.3μmのもの、即ち、アスペクト比が10~100のものが望ましい。アスペクト比が10以下のものでは纖維(針状結晶)同志がつながり難くなるため、不適である。

これらの熱伝導性付与剤の量はフェノール樹脂100重量部に対して50~200重量部の範囲である。50重量部以下では熱伝導性付与の効果が少なく、200重量部以上では強度、寸法安定性で劣るため、いずれもヒートショック性が低下してしまう。一般には、これらの組成物に対して必要に応じて他の無機充填材、硬化剤、離型剤、顔料等を加えて加熱混練により成形材料を得る。

(実施例)
実施例1~4

表-1に示した配合比率で混合後、熱ロールにて混練し、成形材料を得た。この成形材料をトランスファー成形機にて成形し、表-1に示した機械特性、熱特性、耐ヒートショック性のデータを得た。

比較例1~4

実施例と同様に表-1に示した配合比率で混合後、熱ロールにて混練し成形材料を得た。この成形材料を実施例と同様にトランスファー成形機にて成形し、表-1に示した特性を得た。

実施例はいずれも、ノボラック樹脂を用いた比較例1、熱伝導性付与添加剤が過剰である比較例2と比べて、熱変形温度が高く耐熱性に優れている。熱伝導性付与添加剤の少ない比較例3、熱伝導性付与添加剤と配合しない比較例4でも、耐熱性は高いものの、耐熱衝撃性(耐ヒートショック性)は300℃に達しておらず、実施例の優位性は明らかである。

表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ジメチレンエーテル型レゾール樹脂(1)	50	30	0	50		30	0	50
メチロール型レゾール樹脂(2)	50	70	100	50		70	100	50
ノボラック樹脂(3)					85			
ヘキサメチレンテトラミン					15			
ガラス繊維(4)	150	240	120	140	140	60	270	140
ワラストナイト(5)	100			140	140			
カオリンクレー(6)		60				240		
セビオライト(7)			180				30	
シリカ(8)								140
その他(触型剤、粘料他)	10	10	10	10	10	10	10	10
合計	360	410	410	390	390	410	410	410
曲げ強さ	16	18	13	15	14	10	20	15
シャルピー衝撃強さ	3.5	3.8	3.4	3.4	3.2	2.7	5.0	3.4
熱変形温度	250 <	250 <	250 <	250 <	200	230	250 <	250 <
熱伝導率	0.65	0.60	0.70	0.70	0.70	0.85	0.45	0.40
耐ヒートショック性(9)	320	310	320	330	280	290	290	280

- (1) ジメチレンエーテル型レゾール樹脂：フリーフューノール4%、Mn950、メチレン基：メチロール基：ジメチレンエーテル基=40モル%：12モル%：48モル%
 (2) メチロール型レゾール樹脂：フリーフューノール6.2%、Mn700、メチレン基：メチロール基：ジメチレンエーテル基=34モル%：63モル%：3モル%
 (3) ノボラック樹脂：フリーフューノール6.4%、Mn720、O/P 比 0.7
 (4) ガラス繊維：繊維長1.5 mm、繊維径10.5 μmのチャップドストラント
 (5) ワラストナイト：アスペクト比 20、平均粒径 60 μm(長径)
 (6) カオリンクレー：平均粒径 4.8 μm
 (7) セビオライト：平均粒径 20 μm、平均粒径 0.2 μm
 (8) シリカ：平均粒径 10 μm
 (9) 耐ヒートショック性：測定方法
 試験片(USシャルピー衝撃強さ)を所定温度にて30分加熱後、1秒以内に5℃での水中に投入し、5分放置した際のクラックの発生有無を目視で判定。
 数値は、5サイクル実施後、クラックの発生しない最高温度を示す。

(発明の効果)

本発明に従うと、機械的強度を維持しつつ極めて高い耐熱性、耐熱衝撃性を得ることができため、自動車、電気、機械の構造部品成いは、各種機械部品特に自動車のエンジン、ブレーキ等のより耐熱性の要求される部品に好適である。

その他の要求されるコンミテータ等の電装部品や高圧部品にも適している。

特許出願人 住友ベークライト株式会社